

07 JAN 2005

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/008253 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G03F 7/11, H01L 21/027 県 婦負郡婦中町 笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社  
富山研究開発センター内 Toyama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008832
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 11 日 (11.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-208045 2002 年 7 月 17 日 (17.07.2002) JP  
特願 2002-302535  
2002 年 10 月 17 日 (17.10.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岸岡 高広 (KISHIOKA, Takahiro) [JP/JP]; 〒939-2753 富山県婦負郡婦中町 笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社富山研究開発センター内 Toyama (JP). 荒瀬 慎哉 (ARASE, Shinya) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社電子材料研究所内 Chiba (JP). 水沢 賢一 (MIZUSAWA, Ken-ichi) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 日産化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 中山 圭介 (NAKAYAMA, Keisuke) [JP/JP]; 〒939-2753 富山
- (74) 代理人: 萑 経夫, 外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地新御茶ノ水アーバントリニティ 5 階 萑特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NL, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR ANTIREFLECTION FILM FORMATION

(54) 発明の名称: 反射防止膜形成組成物

(57) Abstract: A composition for antireflection film formation which comprises a urea compound substituted by hydroxyalkyl or alkoxyalkyl and preferably contains a light-absorbing compound and/or light-absorbing resin; a method of forming an antireflection film for a semiconductor device, which comprises using the composition; and a process for producing a semiconductor device, which comprises using the composition. The composition satisfactorily absorbs light having wavelengths for use in semiconductor device production. The composition is hence highly effective in eliminating reflected light. It further has a higher dry-etching rate than photoresist layers.

(57) 要約: ヒドロキシアルキル基又はアルコキシアルキル基で置換された尿素化合物及び好ましくは吸光性化合物及び/又は吸光性樹脂を含有する反射防止膜形成組成物、該組成物を用いる半導体装置の反射防止膜の形成方法、並びに該組成物を用いる半導体装置の製造方法。本発明の組成物は、半導体装置の製造に用いられる波長の光に対して良好な光吸収性を示し、それ故、高い反射光防止効果を持ち、またフォトリソ層と比較して大きなドライエッチング速度を有する。

WO 2004/008253 A1

## 明 細 書

## 反射防止膜形成組成物

技術分野

本発明は、フォトレジストを露光する際の下地基板からの反射による悪影響の低減に有効な反射防止膜形成組成物、該組成物を用いる反射防止膜の形成方法、並びに該組成物を用いる半導体装置の形成方法に関するものである。

背景技術

従来から半導体デバイスの製造において、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウェハー等の被加工基板上にフォトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトレジストパターンを保護膜としてシリコンウェハー等の被加工基板をエッチング処理する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もKrFエキシマレーザ（波長248nm）からArFエキシマレーザ（波長193nm）、更にF<sub>2</sub>エキシマレーザ（波長157nm）へと短波長化される傾向にある。これに伴い、基板からの活性光線の乱反射や定在波の影響が大きな問題であった。そこでフォトレジストと被加工基板の間に反射防止膜（Bottom Anti-Reflective Coating、BARC）を設ける方法が広く検討されるようになってきた。

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 $\alpha$ -シリコン等の無機反射防止膜と、吸光性物質及び高分子化合物からなる有機反射防止膜が知られている。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とするのに対し、後者は特別の設備を必要としない点で有利とされ、数多くの検討が行われている。例えば、有機反射防止膜の例として、架橋反応基であるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜や架橋反応基であるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するノボラック樹脂型反射防止膜等が挙げられる（例えば、米国特許第5919599号明細書、米国特許第5693691号明細書参照）。

有機反射防止膜材料に対して望まれる物性は、例えば、光や放射線に対して大きな吸光度を有すること、フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらないこと（フォトレジスト溶剤に不溶であること）、塗布時又は加熱乾燥時に反射防止膜材料から上塗りレジスト中への低分子拡散物がないこと、フォトレジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること等である（例えば、トム・リンチ（Tom Lynch）他3名、「プロパティーズ アンド パフォーマンス オブ ニアー UV リフレクティビティ コントロール レヤーズ（Properties and Performance of Near UV Reflectivity Control Layers）」、（米国）、イン アドバンス イン レジスト テクノロジー アンド プロセッシング XI（in Advances in Resist Technology and Processing XI）、オムカラム, ナラマス（Omkaram, Nalamasu）編、プロシーディングス オブ エスビーアイイー（Proceedings of SPIE）、1994年、第2195巻（Vol. 2195）、p. 225-229；ジー・テイラー（G. Taylor）他13名、「メタクリレート レジスト アンド アンチリフレクティブ コーティング フォー 193nm リソグラフィー（Methacrylate Resist and Antireflective Coatings for 193nm Lithography）」、（米国）、イン マイクロリソグラフィー 1999：アドバンス イン レジストテクノロジー アンド プロセッシング XVI（in Microlithography 1999：Advances in Resist Technology and Processing XVI）、ウイル コンレイ（Will Conley）編、プロシーディングス オブ エスビーアイイー（Proceedings of SPIE）、1999年、第3678巻（Vol. 3678）、p. 174-185；ジム・ディー・メーダー（Jim. D. Meador）他6名、「リセント プログレス イン 193nm アンチリフレクティブ コーティングス（Recent Progress in 193nm Antireflective Coatings）」、（米国）、イン マイクロリソグラフィー 199

9 : アドバンス イン レジストテクノロジー アンド プロセッシング XVI  
(in Microlithography 1999: Advances in Resist Technology and Processing XVI)、ウィル コンレイ (Will Conley) 編、プロシーディングス  
オブ エスピーアイイー (Proceedings of SPIE)、19  
99年、第3678巻 (Vol. 3678)、p. 800-809 参照)。

また、ヒドロキシアルキル基又はアルコキシアルキル基で置換されたアミノ基  
を有する含窒素化合物を含むリソグラフィー用下地材が知られている (例えば、  
特開2000-221689号公報及び特開2000-284491号公報参照  
)。

#### 発明の開示

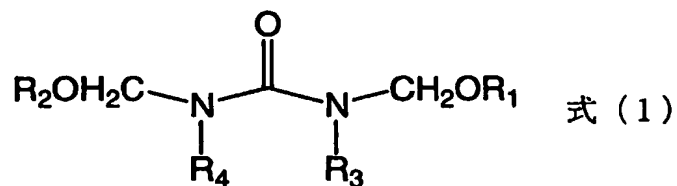
本発明は前記従来技術の問題点を解決するためのものである。

本発明の第1の目的は、半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いるた  
めの反射防止膜形成組成物を提供することにある。

本発明の第2の目的は、248nm、193nm、157nm等の波長の照射  
光を微細加工に使用する際に基板からの反射光を効果的に吸収し、フォトレジス  
ト層とのインターミキシングが起こらず、優れたフォトレジストパターンが得ら  
れ、フォトレジストに比較して大きなドライエッチング速度を有するリソグラフ  
ィー用反射防止膜の形成方法を提供することにある。

本発明の第3の目的は、該反射防止膜形成組成物を用いてフォトレジストパタ  
ーンを形成する、半導体装置の製造方法を提供することにある。

本請求項1の発明は、下記の式(1)



(式中、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はそれぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表し、R<sub>3</sub>

及びR<sub>4</sub>はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を表す)で表される化合物を含むことを特徴とする反射防止膜形成組成物である。

本請求項2の発明は、本請求項1に記載の式(1)で表される化合物より製造された樹脂を含むことを特徴とする反射防止膜形成組成物である。

本請求項3の発明は、前記樹脂が、式(1)で表される化合物の縮合体であることを特徴とする請求項2に記載の反射防止膜形成組成物である。

本請求項4の発明は、吸光性化合物及び／又は吸光性樹脂を更に含むことを特徴とする、請求項1乃至請求項3のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物である。

本請求項5の発明は、前記吸光性化合物がナフタレン化合物及びアントラセン化合物の中から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項4に記載の反射防止膜形成組成物である。

本請求項6の発明は、前記吸光性化合物がトリアジン化合物及びトリアジントリオン化合物の中から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項4に記載の反射防止膜形成組成物である。

本請求項7の発明は、前記吸光性樹脂がその構造内にベンゼン環、ナフタレン環及びアントラセン環の中から選ばれた少なくとも一つの芳香環構造を有するものであることを特徴とする請求項4に記載の反射防止膜形成組成物である。

本請求項8の発明は、水酸基、カルボキシ基、アミノ基及びチオール基の中から選ばれる少なくとも一つの架橋形成置換基を有する樹脂を更に含むことを特徴とする、請求項1乃至請求項3のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物である。

本請求項9の発明は、酸及び／又は酸発生剤を更に含むことを特徴とする、請求項1乃至請求項3のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物である。

本請求項10の発明は、半導体装置の製造に用いる反射防止膜の形成方法であって、請求項1乃至請求項3のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し焼成することにより形成することを特徴とする方法である。

本請求項11の発明は、半導体装置の製造方法であって、請求項1乃至請求項

3のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し焼成して反射防止膜を形成し、その上にフォトレジストを被覆し、この反射防止膜とフォトレジストを被覆した基板を露光し、現像し、エッチングにより基板上に画像を転写して集積回路素子を形成することを特徴とする方法である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の反射防止膜形成組成物は、基本的に、式(1)で表される化合物及び溶剤からなる組成物、又は、式(1)で表される化合物より製造される樹脂及び溶剤からなる組成物であり、任意成分として界面活性剤等を含有することができる。本発明の反射防止膜形成組成物中の固形分の含有率は、好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは0.5～30質量%である。ここで固形分とは、反射防止膜形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

本発明の反射防止膜形成組成物においては、有効成分として、前記式(1)で表される化合物が用いられる。式(1)において、 $R_1$ 及び $R_2$ はそれぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表し、 $R_3$ 及び $R_4$ はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を表す。

前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ノルマルヘキシル基などを挙げることができる。また前記アルコキシメチル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ブトキシメチル基などを挙げることができる。

本発明においては、式(1)の化合物1種のみを用いてもよく、又、2種以上の式(1)の化合物を組み合わせて用いることもできる。本発明の反射防止膜形成組成物において、式(1)で表される化合物の配合量は、全固形分100質量%当たり、好ましくは10質量%以上、より好ましくは50質量%～99質量%、最も好ましくは60質量%～95質量%である。

式(1)で表される化合物は尿素やメチル尿素などを沸騰水中においてホルマリンと反応させてメチロール化することにより得ることができる。この反応において、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の塩基性触媒を使用することができる。また、尿素やメチル尿素などをメチロール化した化合物にメタノール、エタノール、イソプロパノール、ノルマル

ヘキサノール等のアルコールを反応させることによりアルコキシアルキル化することによって得ることもできる。この反応においては、塩酸、硫酸、メタンスルホン酸等の酸性触媒を使用することができる。

本発明の反射防止膜形成組成物においてはまた、式(1)の化合物から製造することができる樹脂を用いることができる。このような樹脂としては、式(1)の化合物を、式(1)の化合物と縮合反応可能である化合物と縮合反応させることによって製造される樹脂、及び、式(1)の化合物相互の縮合反応によって製造される縮合体である樹脂が含まれる。このような樹脂の重量平均分子量は100～100000であるのが好ましく、重量平均分子量200～50000の樹脂を用いるのがより好ましい。

本発明においては、式(1)の化合物から製造される樹脂1種のみを用いてもよく、又、2種以上の樹脂を組み合わせ用いることもできる。本発明の反射防止膜形成組成物において、式(1)から製造される樹脂の配合量は、全固形分100質量%当たり、好ましくは10質量%以上、より好ましくは50質量%～99質量%、最も好ましくは60質量%～95質量%である。

このような樹脂は、式(1)の化合物同士を縮合反応させるか、又は、式(1)の化合物及び式(1)の化合物と縮合反応可能である化合物を混合し、この混合物を加熱し縮合反応させることにより得ることができる。このような縮合反応は、式(1)の化合物、又は、式(1)の化合物及び式(1)の化合物と縮合反応可能である化合物をベンゼン、トルエン、キシレン、乳酸エチル、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、N-メチルピロリドン等の有機溶剤に溶解した溶液の状態にて行なうことが好ましい。また、塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の有機酸を前記縮合反応の触媒として用いることも可能である。縮合反応の反応温度や反応時間は使用する化合物、目的とする樹脂の重合度、分子量等に依存するが、例えば、反応時間は0.1～100時間の範囲から、また反応温度は20℃～200℃の範囲から適宜選択するとよい。酸触媒を用いる場合、酸触媒は、使用する化合物の全質量に対して0.001～50質量%の範囲で用いることができる。

式(1)の化合物及び式(1)の化合物と縮合反応可能である化合物から製造される樹脂において、式(1)の化合物及び式(1)の化合物と縮合反応可能な化合物の組成に特に制限はないが、得られた樹脂を用いて形成される反射防止膜の反射防止効果、減衰係数、エッチング速度等を考慮して、式(1)の化合物及び式(1)の化合物と縮合反応可能な化合物の合計質量に対して、式(1)の化合物は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、最も好ましくは70質量%以上含まれるのがよい。

式(1)の化合物と縮合反応可能である化合物としては、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アルコキシメチル基等の、式(1)の化合物と縮合反応可能な置換基を有する化合物を用いることができる。そのような化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、アラビトール、シクロヘキサジオール、ポリ(2-ヒドロキシエチル)メタクリレート、フェノールノボラック、トリス(2-ヒドロキシエチル)トリアジントリオン、ナフトール、ベンジルアルコール、9-ヒドロキシメチルアントラセン等の水酸基を有する化合物；マレイン酸、フタル酸、マロン酸、安息香酸、ナフタレンカルボン酸、9-アントラセンカルボン酸等のカルボキシル基を有する化合物；エチレンジアミン、アミノアントラセン、アニリン、ヘキサメチレンジアミン等のアミノ基を有する化合物；三井サイテック株式会社製のグリコールウリル化合物（商品名パウダーリンク1174、サイメル1170）、メトキシメチルタイプメラミン系架橋剤化合物（商品名サイメル300、サイメル301、サイメル303、サイメル350）、ブトキシメチルタイプメラミン系架橋剤化合物（商品名マイコート506、マイコート508）等のアルコキシメチル基を有する化合物、を挙げることができる。

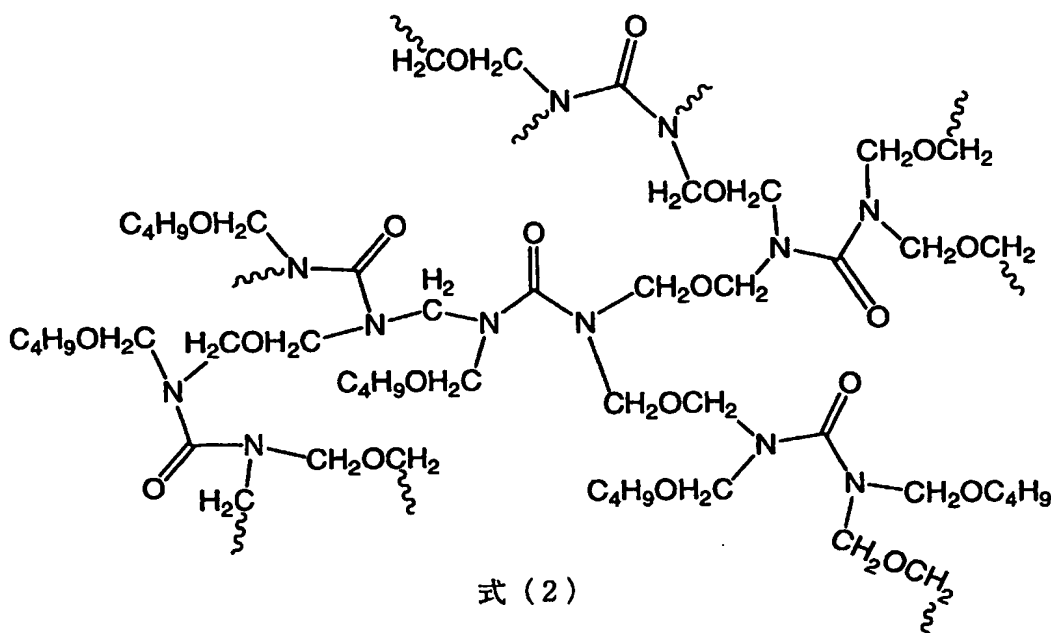
式(1)の化合物及びそれから製造される樹脂としてはまた、三井サイテック株式会社製のメチル化尿素樹脂（商品名UFR65）、ブチル化尿素樹脂（商品名UFR300、U-VAN10S60、U-VAN10R、U-VAN11HV）、ブチル化尿素メラミン樹脂（U-VAN132、U-VAN135、U-VAN136、U-VAN55）；大日本インキ化学工業株式会社製の尿素／ホルムアルデヒド系樹脂（高縮合型、商品名ベッカミンJ-300S、ベッカミン



P-955、ベッカミンN)等の市販品を挙げることでもある。

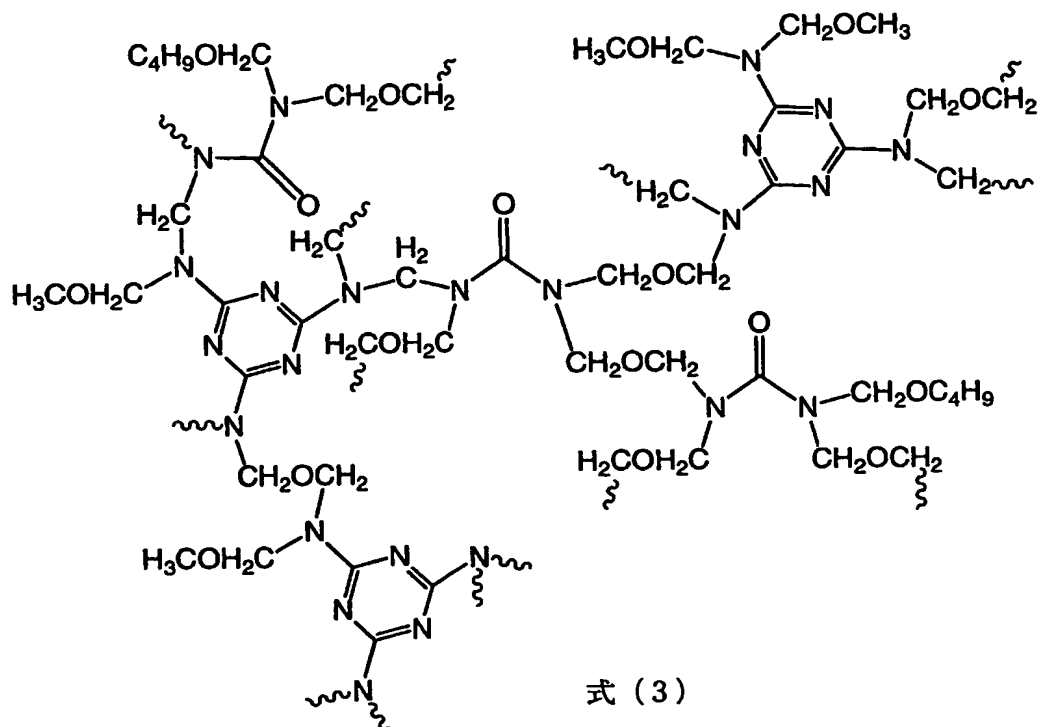
本発明の式(1)の化合物から製造することができる樹脂は次のような構造を有しているものと推定される。

すなわち、式(1)の化合物同士の縮合によって生じる樹脂、例えば式(1)で表される化合物の一つであるテトラブトキシメチル尿素の縮合によって生じる樹脂においては、ブトキシメチル基部分で縮合が起こり、尿素部分が $-CH_2-$ 又は $-CH_2OCH_2-$ の架橋結合によって連結された下記の式(2)で表される構造を有していると考えられる。尚、この樹脂の生成においては、テトラブトキシメチル尿素のすべてのブトキシメチル基が樹脂の生成に関与しているのではなく、一部のブトキシメチル基は残存しているものと推定される。



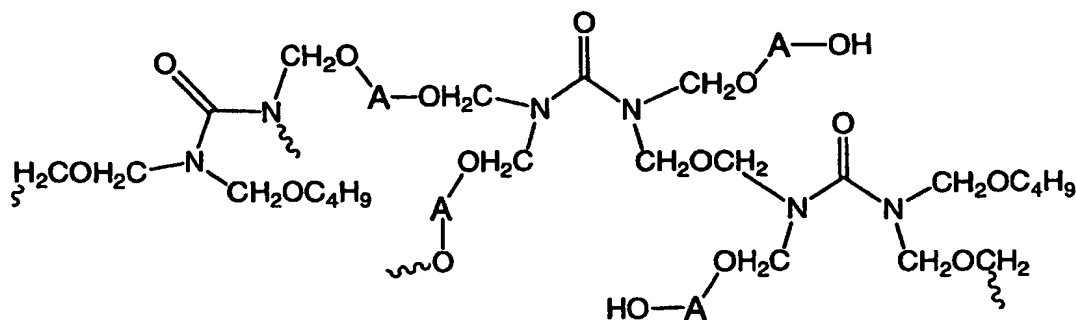
式(1)の化合物及び式(1)の化合物と縮合反応可能である化合物から製造される樹脂、例えば式(1)で表される化合物の一つであるテトラブトキシメチル尿素を、式(1)の化合物と縮合反応可能である化合物の一つであるヘキサメトキシメチルメラミンと縮合させることによって生じる樹脂においては、ブトキシメチル基部分又はメトキシメチル基部分で縮合が起こり、尿素部分とメラミン

部分が $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ の架橋結合によって連結された下記の式(3)で表される構造を有していると考えられる。尚、この樹脂の生成においては、テトラブトキシメチル尿素、ヘキサメトキシメチルメラミンのすべてのブトキシメチル基、メトキシメチル基が樹脂の生成に関与しているのではなく、一部のブトキシメチル基又はメトキシメチル基は残存しているものと推定される。



また、式(1)の化合物と縮合反応可能である化合物として、例えば2つの水酸基を有する化合物が用いられた場合には、その化合物とテトラブトキシメチル尿素との縮合によって生じる樹脂においては、水酸基部分とブトキシメチル基部分との間で縮合が起こり、当該水酸基を有する化合物と尿素部分が $-\text{OCH}_2-$ の架橋結合によって連結された下記の式(4)で表される構造を有していると考えられる。尚、この樹脂の生成においては、水酸基を有する化合物のすべての水酸基及びテトラブトキシメチル尿素のすべてのブトキシメチル基が樹脂の生成に関与しているのではなく、一部の水酸基又はブトキシメチル基は残存しているものと推定される。下記の式(4)中、 $\text{HO}-\text{A}-\text{OH}$ は2つの水酸基を有する化

合物表し、Aは当該化合物から2つの水酸基を除いた部分を表す。



式(4)

また、本発明の反射防止膜形成組成物においては、式(1)の化合物と式(1)の化合物から製造することができる樹脂とを組み合わせる用いることができる。そのような組み合わせ物の本発明の反射防止膜形成組成物における配合量は、全固形分100質量%当たり、好ましくは10質量%以上、より好ましくは50質量%～99質量%、最も好ましくは60質量%～95質量%である。

本発明の反射防止膜形成組成物には吸光性化合物や吸光性樹脂を添加することができる。吸光性化合物や吸光性樹脂を添加することにより、本発明の反射防止膜形成組成物より形成される反射防止膜の屈折率、減衰係数、エッチング速度等の特性を調節することが可能である。このような吸光性化合物や吸光性樹脂としては、反射防止膜の上に設けられるフォトレジスト層中の感光成分の感光特性波長領域における光に対して高い吸収能を有し、基板からの反射によって生じる定在波や基板表面の段差による乱反射を防げるものを用いることができる。また、用いられる吸光性樹脂の重量平均分子量は、好ましくは500～1000000、より好ましくは500～500000である。

これらの吸光性化合物や吸光性樹脂は1種のみを用いることもできるが、2種以上を組み合わせる用いることもできる。本発明の反射防止膜形成組成物における吸光性化合物や吸光性樹脂の配合量は、全固形分100質量%当たり、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは1質量%～90質量%、更に好ましくは1質量%～50質量%、最も好ましくは5質量%～40質量%である。

吸光性化合物としては、例えば、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アゾ化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、アントラキノン化合物、トリアジン化合物、トリアジントリオン化合物、キノリン化合物などを使用することができる。ナフタレン化合物、アントラセン化合物、トリアジン化合物、トリアジントリオン化合物が好ましく用いられる。

そのような吸光性化合物としては、分子内に少なくとも1つの水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を有するナフタレン化合物、分子内に少なくとも1つの水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を有するアントラセン化合物が好ましく使用される。

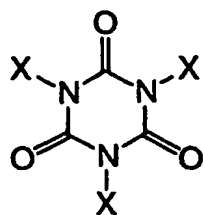
分子内に少なくとも1つの水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を有するナフタレン化合物としては、1-ナフタレンカルボン酸、2-ナフタレンカルボン酸、1-ナフトール、2-ナフトール、1-アミノナフタレン、ナフチル酢酸、1-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、3,7-ジヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、6-ブロモ-2-ヒドロキシナフタレン、2,6-ナフタレンジカルボン酸等を挙げることができる。

分子内に少なくとも1つの水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を有するアントラセン化合物としては、9-アントラセンカルボン酸、9-ヒドロキシメチルアントラセン、1-アミノアントラセン等を挙げることができる。

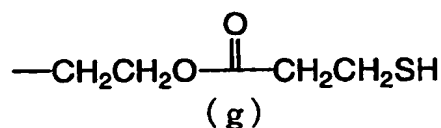
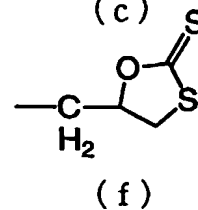
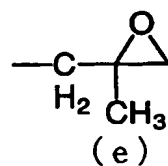
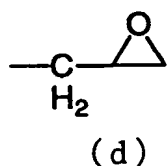
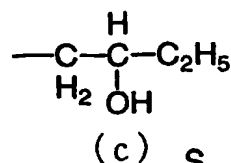
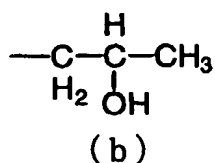
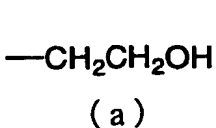
また、吸光性化合物としては、トリアジン化合物又はトリアジントリオン化合物を用いることもできる。

そのようなトリアジン化合物は、例えば、少なくとも1つのメトキシメチル基を有するメラミン、ベンゾグアナミン化合物であり、具体的には、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミンが挙げられる。

トリアジントリオン化合物としては、次式(5)：



式 (5)



{式(5)中、Xは(a)～(g)で表される基を表す。}の化合物を挙げることができる。

吸光性樹脂としては、例えば、その構造内にベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環のような芳香環構造、ピリジン環、キノリン環、チオフェン環、チアゾール環、トリアジン環、オキサゾール環のようなヘテロ芳香環構造を有する樹脂を用いることができる。

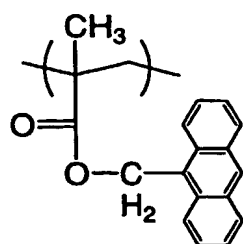
そのような吸光性樹脂としては、その繰り返し構成単位内にベンゼン環、ナフタレン環及びアントラセン環の中から選ばれた少なくとも一つの芳香環構造を有する樹脂を用いることができる。

ベンゼン環を有する樹脂としては、ノボラック樹脂、ハロゲン化ノボラック樹脂、ポリスチレン、ポリヒドロキシスチレン等が挙げられる。また、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、スチレン、ヒドロキシスチレンなどを構成単位として含有する樹脂を挙げることができる。そのような樹脂としては、ベンジルメタクリレートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートのコポリマー、スチレンと2-ヒドロキシエチルメタクリレートのコポリマー、ヒドロキシスチレンとエチルメタクリレートのコポリマー、ベンジルメタクリレートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとエチルメタクリレートのターポリマー、スチレンと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとメチルメタクリレートのターポリマ

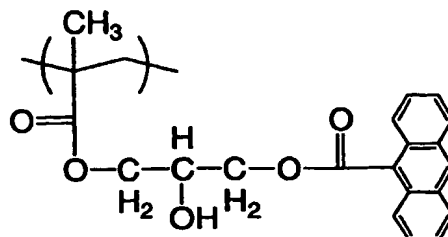
一等を挙げることができる。

更に、ベンゼン環を有する樹脂としては、米国特許 6 3 2 3 3 1 0 号明細書に記載されている、メラミン化合物（商品名サイメル 3 0 3）とベンゾグアナミン化合物（商品名サイメル 1 1 2 3）から製造される樹脂を挙げることができる。

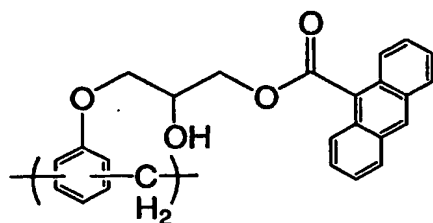
ナフタレン環やアントラセン環を有する樹脂としては、例えば、以下に示す構成単位（〔 1 〕 ～ 〔 7 〕）を有する樹脂を挙げることができる。



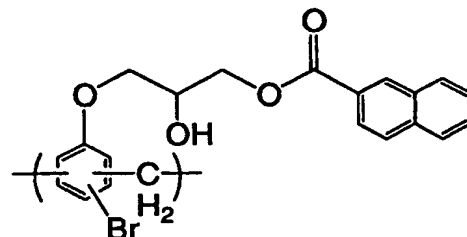
[ 1 ]



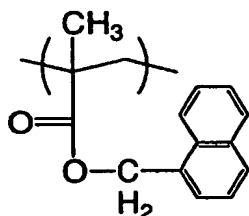
[ 2 ]



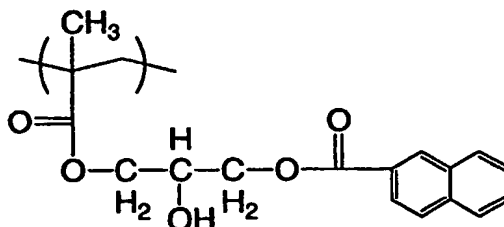
[ 3 ]



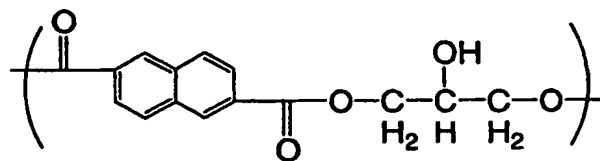
[ 4 ]



[ 5 ]



[ 6 ]



[ 7 ]

本発明の反射防止膜形成組成物には更に、水酸基、カルボキシル基、アミノ基及びチオール基の中から選ばれる少なくとも一つの架橋形成置換基を有する樹脂を添加することができる。このような樹脂を添加することにより、本発明の反射

防止膜形成組成物より形成される反射防止膜の屈折率、減衰係数、エッチング速度等の特性を調節することができる。そのような樹脂としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ビニルアルコール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸などを構成単位の一つとして含有する樹脂を挙げることができる。このような樹脂の重量平均分子量は好ましくは500~1000000、より好ましくは500~500000である。本発明の反射防止膜形成組成物におけるこのような樹脂の含有量は、全固形分100質量%当たり、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下である。

そのような樹脂としては、例えば、ポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、2-ヒドロキシプロピルアクリレートとメチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルアクリレートとイソプロピルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートと2,2,2-トリクロロエチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートと2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートと2-クロロエチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとシクロヘキシルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとノルマルオクチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとビニルアルコールのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとアクリル酸のコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとマレイミドのコポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとアクリロニトリルのコポリマー、ビニルアルコールとメチルメタクリレートのコポリマー、ビニルアルコールとマレイミドのコポリマー、ビニルアルコールとメチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルとエチルメタクリレートのコポリマー、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートのコポリマー、メタクリル酸とエチルメタクリレートのコポリマー、メタクリル酸とマレイミドのコポリマー等を挙げることができる。



本発明の反射防止膜形成組成物には、酸及び／又は酸発生剤を添加することができる。このような酸や酸発生剤としては、酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、安息香酸、トルエンスルホン酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホネート等の酸性化合物；2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、その他有機スルホン酸アルキルエステル等の熱酸発生剤；ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、フェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ベンゾイントシレート、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート等の光酸発生剤を挙げることができる。このような酸や酸発生剤は1種のみを使用することもできるが、2種以上を組み合わせ用いることもできる。本発明の反射防止膜形成組成物におけるこのような酸や酸発生剤の添加量は、全固形分100質量%当たり、好ましくは0.001~20質量%、より好ましくは0.01~10質量%である。

本発明の反射防止膜形成組成物には、上記以外に必要に応じて他の添加剤、例えば、レオロジー調整剤、接着補助剤、界面活性剤等を添加することができる。

レオロジー調整剤は、主に反射防止膜形成組成物の流動性を向上させ、特に焼成(ベーキング)工程において、ホール内部への反射防止膜形成組成物の充填性を高める目的で添加される。レオロジー調整剤の具体例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体；ジノルマルブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体；ジノルマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノニルマレート等のマレイン酸誘導体；メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート等のオレイン酸誘導体；又はノルマルブチルステアレート、グリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体を挙げることができる。これらのレオロジー調整剤は、反射防止膜形成組成物の全成分100質量%当たり、通常30質量%未満配合される。

接着補助剤は、主に基板又はフォトレジストと反射防止膜形成組成物より形成

される反射防止膜との密着性を向上させ、特に現像においてフォトレジストが剥離しないようにする目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類；トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類；ヘキサメチルジシラザン、N，N'－ビス（トリメチルシリル）ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類；ビニルトリクロロシラン、 $\gamma$ －クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ －アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ －グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類；ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2－メルカプトベンズイミダゾール、2－メルカプトベンゾチアゾール、2－メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物や、1，1－ジメチルウレア、1，3－ジメチルウレア等の尿素、又はチオ尿素化合物を挙げることができる。これらの接着補助剤は、反射防止膜形成組成物の全成分100質量%当たり、通常5質量%未満、好ましくは2質量%未満配合される。本発明の反射防止膜形成組成物には、ピンホールやストレーション等の発生がなく、表面むらに対する塗布性を更に向上させるために、界面活性剤を配合することができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソル

ビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤；エフトツブEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の反射防止膜形成組成物の全成分100質量%当たり、通常0.2質量%以下、好ましくは0.1質量%以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

本発明の反射防止膜形成組成物は前記の各種成分を適当な溶剤に溶解させて用いることが好ましい。そのような溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で又は2種以上の組合せで使用される。

更に、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。こ

これらの溶剤の中でプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル及びシクロヘキサノンを使用するとレベリング性が向上するので好ましい。

本発明における反射防止膜の上層に塗布されるフォトレジストとしては、ネガ型フォトレジスト及びポジ型フォトレジストのいずれも使用することができる。フォトレジストの具体例としては、例えば、ノボラック樹脂と1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトレジストなどがあり、例えば、シプレー社製の商品名APEX-E、住友化学工業(株)製の商品名PAR710等が挙げられる。

本発明の反射防止膜形成組成物を使用して形成した反射防止膜を有するポジ型フォトレジストの現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、ノルマルプロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジノルマルブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系界面活性剤等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。これらの中で好ましい現像液は第四級アンモニウム塩、更に好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド及びコリンである。

次に本発明のフォトレジストパターン形成法について説明すると、精密集積回

路素子の製造に使用される基板（例えばシリコン／二酸化シリコン被覆、ガラス基板、ITO基板などの透明基板）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により反射防止膜形成組成物を塗布後、焼成（ベーキング）して硬化させ反射防止膜を形成する。ここで、反射防止膜の膜厚としては $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましい。また塗布後焼成する条件は、通常、 $80 \sim 250^\circ\text{C}$ で $1 \sim 120$ 分間である。その後フォトレジストを塗布し、所定のマスクを通して露光し、現像、リンス、乾燥することにより良好なフォトレジストパターンを得ることができる。必要に応じて露光後加熱（PEB: Post Exposure Bake）を行うこともできる。そして、フォトレジストが前記工程により現像除去された部分の反射防止膜をドライエッチングにより除去し、所望のパターンを基板上に形成することができる。

本発明の反射防止膜形成組成物より作製した反射防止膜は、これまでよりも薄膜にて使用可能であり、反射防止膜のエッチング工程にかかる時間を大幅に短縮することができる。それと同時に、フォトレジストに比較して大きなドライエッチング速度を示すという特性を有している。

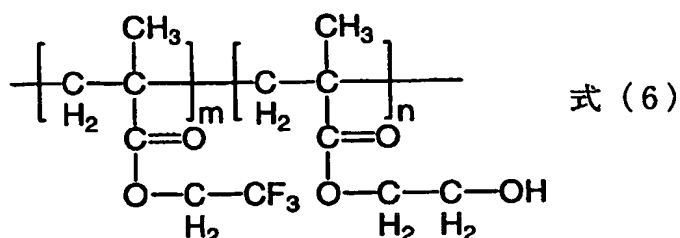
さらに、本発明の反射防止膜形成組成物より作製した反射防止膜は、プロセス条件によっては、光の反射を防ぐ機能と、更には基板とフォトレジストとの相互作用を防ぐ機能或いはフォトレジストに用いられる材料又はフォトレジストへの露光時に生成する物質の基板への悪作用を防ぐ機能とを併有する膜としての使用が可能である。

以下、本発明を合成例、実施例、比較例、試験例及び測定例により更に具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

#### 合成例 1

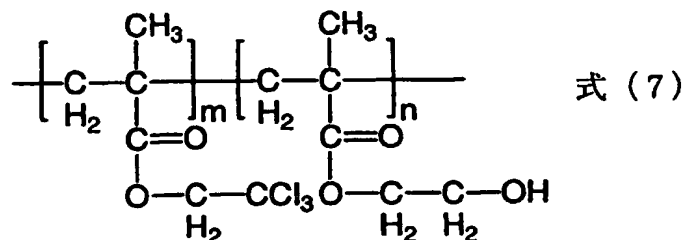
2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート 15 g と 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 15 g を乳酸エチル 120 g に溶解させた後、反応液を  $70^\circ\text{C}$  に加温し、同時に反応液中に窒素を流した。その後、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.6 g を添加した。窒素雰囲気下で 24 時間攪拌後、重合停止剤として 4-メトキシフェノール 0.01 g を添加した。その後、反応溶液をジエチルエーテル中に注ぎ、沈澱物として、式（6）の樹脂化合物を得た。得

られた樹脂化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて、重量平均分子量は20200であった。式(6)中、n及びmは該構成単位モノマーのモル比を表し、 $n + m = 1$ である。



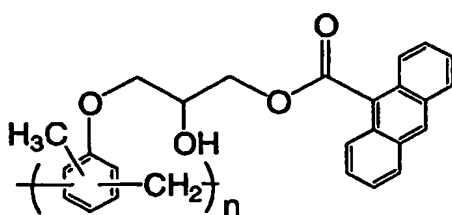
### 合成例 2

2, 2, 2-トリクロロエチルメタクリレート15gと2-ヒドロキシエチルメタクリレート15gを乳酸エチル120gに溶解させた後、反応液を55℃に加温し、同時に反応液中に窒素を流した。その後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業(株)製、商品名V-70)0.6gを添加した。窒素雰囲気下で24時間攪拌後、重合停止剤として4-メトキシフェノール0.01gを添加した。その後、溶液をジエチルエーテル中に注ぎ、沈澱物として、式(7)の樹脂化合物を得た。得られた樹脂化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて、重量平均分子量は16100であった。式(7)中、n及びmは該構成単位モノマーのモル比を表し、 $n + m = 1$ である。



### 合成例 3

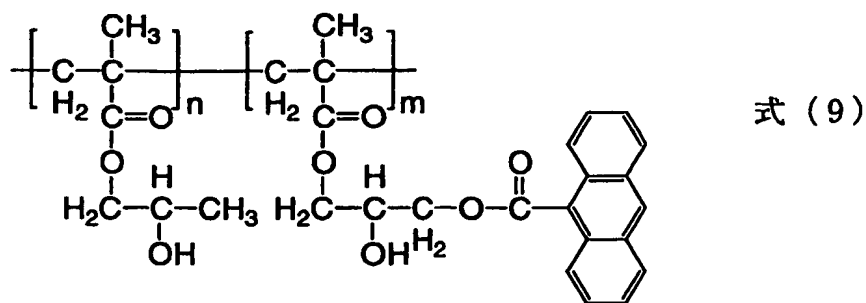
クレゾールノボラック樹脂（旭チバ（株）製品、商品名 E C N 1 2 9 9、重量平均分子量 3 9 0 0）1 0 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 8 0 g に添加し溶解させた。その溶液に、9-アントラセンカルボン酸 9. 7 g とベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0. 2 6 g を添加した後、1 0 5℃で 2 4 時間反応させ、式（8）の樹脂化合物を得た。得られた樹脂化合物の G P C 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて、重量平均分子量は 5 6 0 0 であった。



式（8）

#### 合成例 4

グリシジルメタクリレート 2 1 g と 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 3 9 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 2 4 2 g に溶解させた後、7 0℃まで昇温させた。その後、反応液を 7 0℃に保ちながらアゾビスイソブチロニトリル 0. 6 g を添加し、7 0℃で 2 4 時間反応させ、グリシジルメタクリレートと 2-ヒドロキシプロピルメタクリレートの共重合体の溶液を得た。その溶液 1 0 0 g に、9-アントラセンカルボン酸 1 0 g とベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0. 3 g を添加し、1 3 0℃で 2 4 時間反応させ、式（9）の樹脂化合物の溶液を得た。式（9）中、n 及び m は該構成単位モノマーのモル比を表し、 $n + m = 1$  である。



### 実施例 1

テトラメトキシメチル尿素オリゴマー組成物（重合度 2.5）UFR 65（三井サイテック（株）製品）3.6 g と p-トルエンスルホン酸 0.11 g を混合し、乳酸エチル 4.3 g を加えた後、孔径 0.10  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して、反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

### 実施例 2

テトラブトキシメチル尿素オリゴマー組成物（重合度 5）UFR 300（キシレン／ブタノール 60% 溶液）（三井サイテック（株）製品）7.0 g と p-トルエンスルホン酸 0.12 g を混合し、乳酸エチル 4.6 g を加えた後、孔径 0.10  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して、反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

### 実施例 3

テトラブトキシメチル尿素オリゴマー組成物（重合度 5）UFR 300（キシレン／ブタノール 60% 溶液）（三井サイテック（株）製品）18.42 g と合成例 1 で得た 2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート／2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合樹脂 1.22 g、p-トルエンスルホン酸 0.33 g を混合し、乳酸エチル 186.9 g を加えた後、孔径 0.10  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して、反射防止膜形成組成物溶液を調製し



た。

#### 実施例 4

テトラブトキシメチル尿素オリゴマー組成物（重合度 5）UFR 300（キシレン／ブタノール 60% 溶液）（三井サイテック（株）製品）18.05 g と合成例 2 で得た 2, 2, 2-トリクロロエチルメタクリレート／2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合樹脂 1.20 g、p-トルエンスルホン酸 0.33 g を混合し、乳酸エチル 186.9 g を加えた後、孔径 0.10  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して、反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

#### 実施例 5

テトラブトキシメチル尿素オリゴマー組成物（重合度 5）UFR 300（キシレン／ブタノール 60% 溶液）（三井サイテック（株）製品）15.80 g とポリヒドロキシスチレン樹脂（Aldrich 製品）2.37 g、p-トルエンスルホン酸 0.36 g を混合し、乳酸エチル 185.7 g を加えた後、孔径 0.10  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して、反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

#### 実施例 6

テトラブトキシメチル尿素オリゴマー組成物（重合度 5）UFR 300（キシレン／ブタノール 60% 溶液）（三井サイテック（株）製品）15.17 g とフェノールノボラック樹脂 PSM 4327（群栄化学（株）製品）1.86 g、p-トルエンスルホン酸 0.33 g を混合し、乳酸エチル 145.2 g を加えた後、孔径 0.10  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して、反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

#### 実施例 7

テトラブトキシメチル尿素オリゴマー組成物（重合度 5）UFR 300（キシレン／ブタノール 60% 溶液）（三井サイテック（株）製品）10 g にピリジニ

ウム-p-ートルエンスルホネート 0.4 g と 9-ヒドロキシメチルアントラセン 2.6 g を混合し、乳酸エチル 9.4 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 4.2 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.10  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して、反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

#### 実施例 8

テトラブトキシメチル尿素オリゴマー組成物（重合度 5）UFR 300（キシレン/ブタノール 60% 溶液）（三井サイテック（株）製品）1.0 g にピリジニウム-p-ートルエンスルホネート 0.4 g と 3,7-ジヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸 3.6 g を混合し、乳酸エチル 10.6 g とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 4.7 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.10  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して、反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

#### 実施例 9

テトラブトキシメチル尿素オリゴマー組成物（重合度 5）UFR 300（キシレン/ブタノール 60% 溶液）（三井サイテック（株）製品）2.5 g にピリジニウム-p-ートルエンスルホネート 0.05 g とプロピレングリコールモノメチルエーテル 56.7 g を加えた後、孔径 0.10  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して、反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

#### 比較例 1

上記合成例 3 で得た樹脂化合物 2 g を含有する溶液 1.0 g にヘキサメトキシメチルメラミン 0.53 g と p-ートルエンスルホン酸 1 水和物 0.05 g を混合し、乳酸エチル 14.3 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 1.13 g、及びシクロヘキサノン 2.61 g に溶解させ 9% 溶液とした後、孔径 0.10  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して、反射防止膜形成組成

物溶液を調製した。

### 比較例 2

上記合成例 4 で得た樹脂化合物 2 g を含有する溶液 10 g にテトラメトキシメチルグリコールウリル 0.5 g と p-トルエンスルホン酸 0.03 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 37.3 g、及びシクロヘキサノン 19.4 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.10  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して、反射防止膜形成組成物溶液を調製した。

### フォトレジスト溶剤への溶出試験

実施例 1～9 及び比較例 1、2 で調製した反射防止膜形成組成物溶液をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で 205℃ 1 分間焼成し、反射防止膜（実施例 1～6 及び比較例 1 では膜厚 0.23  $\mu\text{m}$ 、実施例 7、8 及び比較例 2 では膜厚 0.10  $\mu\text{m}$ ）を形成した。この反射防止膜をフォトレジストに使用する溶剤、例えば乳酸エチル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルに浸漬し、その溶剤に不溶であることを確認した。

### フォトレジストとのインターミキシングの試験

実施例 1～6 及び比較例 1 で調製した反射防止膜形成組成物溶液をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で 205℃ 1 分間焼成し、反射防止膜（膜厚 0.23  $\mu\text{m}$ ）を形成した。この反射防止膜の上層に、市販のフォトレジスト溶液（住友化学工業（株）製、商品名 PAR 710）をスピナーを用いて塗布した。ホットプレート上で 90℃ 1 分間加熱し、フォトレジストを露光後、露光後加熱を 90℃ で 1.5 分間行った。フォトレジストを現像した後、反射防止膜の膜厚を測定し変化が無かったことより、実施例 1～6 及び比較例 1 で調製した反射防止膜形成組成物溶液から得た反射防止膜とフォトレジスト層とのインターミキシングが起こらないことを確認した。

実施例 7、8 及び比較例 2 で調製した反射防止膜形成組成物溶液をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で 205℃ 1 分間焼成し、反射防止膜（膜厚 0.10  $\mu\text{m}$ ）を形成した。この反射防止膜の上層に、市販のフォトレジスト溶液（シプレー社製、商品名 UV 113）をスピナーを用い

て塗布した。ホットプレート上で120℃1分間加熱し、フォトレジストを露光後、露光後加熱を115℃で1分間行った。フォトレジストを現像した後、反射防止膜の膜厚を測定し変化が無かったことより、実施例7、8及び比較例2で調製した反射防止膜形成組成物溶液から得た反射防止膜とフォトレジスト層とのインターミキシングが起こらないことを確認した。

#### 光学パラメータの測定

実施例1～6及び比較例1で調製した反射防止膜形成組成物溶液をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間焼成し、反射防止膜（膜厚0.08μm）を形成した。そして、これらの反射防止膜を分光エリプソメーターを用い、波長193nmでの屈折率（n値）及び減衰係数（k値）を測定した。結果を下記の表1に示す。

実施例7、8及び比較例2で調製した反射防止膜形成組成物溶液をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で225℃1分間焼成し、反射防止膜（膜厚0.06μm）を形成した。そして、これらの反射防止膜を分光エリプソメーターを用い、波長248nmでの屈折率（n値）及び減衰係数（k値）を測定した。結果を下記の表2に示す。

実施例9で調製した反射防止膜溶液をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間加熱し、反射防止膜（膜厚0.06μm）を形成した。そして、これらの反射防止膜を分光エリプソメーター（J. A. Woollam社製、VUV-VASE VU-302）を用い、波長157nmでの屈折率（n値）及び減衰係数（k値）を測定した。結果を下記の表3に示す。

#### ドライエッチング速度の測定

実施例1～9及び比較例1、2で調製した反射防止膜形成組成物溶液をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間焼成し、反射防止膜を形成した。そして日本サイエンティフィック製RIEシステムES401を用い、ドライエッチングガスとしてCF<sub>4</sub>を使用した条件下でドライエッチング速度を測定した。

また、同様にフォトレジスト溶液（住友化学工業（株）製、商品名PAR71

0 及びシプレー社製、商品名 UV 1 1 3 ) をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗膜を作成した。そして日本サイエンティフィック製 R I E システム E S 4 0 1 を用い、ドライエッチングガスとして C F <sub>4</sub> を使用した条件下でドライエッチング速度を測定した。

実施例 1 ～ 6、9 及び比較例 1 の反射防止膜と住友化学工業（株）製フォトレジスト、商品名 P A R 7 1 0 とのドライエッチング速度の比較を行った。結果を下記の表 1 又は表 3 に示す。

実施例 7、8 及び比較例 2 の反射防止膜とシプレー社製フォトレジスト、商品名 UV 1 1 3 とのドライエッチング速度の比較を行った。結果を下記の表 2 に示す。

#### 第一極小膜厚のシミュレーション

実施例 7、8 及び比較例 2 で調製した反射防止膜形成組成物溶液から得たリソグラフィ用反射防止膜の波長 2 4 8 n m の屈折率 n 値及び減衰係数 k 値を用い、シミュレーション計算を行って第一極小膜厚及び第一極小膜厚で使ったときの反射率を算出した。なお、シミュレーションソフトは、F I N L E T e c h n o l o g i e s I n c . 製 P R O L I T H / 2 を使用した。結果を下記の表 2 に示す。

表 1

	屈折率 (n 値)	減衰係数 (k 値)	対フォトレジスト ドライエッチング 速度選択比
実施例 1	1 . 8 3	0 . 3 4	2 . 7 4
実施例 2	1 . 8 6	0 . 4 0	2 . 4 6
実施例 3	1 . 8 6	0 . 2 9	—
実施例 4	1 . 8 9	0 . 3 0	—
実施例 5	1 . 7 8	0 . 5 8	1 . 5 2
実施例 6	1 . 7 5	0 . 5 4	1 . 5 4
比較例 1	1 . 6 0	0 . 4 7	0 . 8 8

表 2

	屈折率 (n 値)	減衰係数 (k 値)	第一極小膜厚 (nm)	反射率 (%)	対フォトレジスト ドライエッチング 速度選択比
実施例 7	1.54	0.43	57	<0.01	1.4
実施例 8	1.83	0.56	39	<0.01	1.5
比較例 2	1.48	0.47	59	0.20	1.3

表 3

	屈折率 (n 値)	減衰係数 (k 値)	対フォトレジスト ドライエッチング 速度選択比
実施例 9	1.52	0.32	2.46

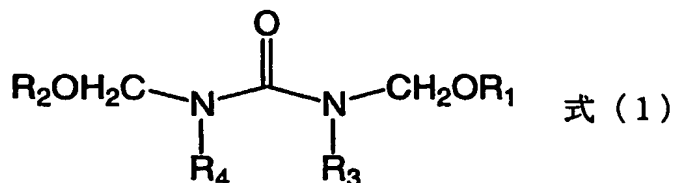
前記表 1 ないし表 3 の結果より、本発明の反射防止膜形成組成物より得られた反射防止膜は波長 193 nm（実施例 1～6）、波長 248 nm（実施例 7、8）、波長 157 nm（実施例 9）の光に対して十分に有効な屈折率と減衰係数を有していることが判る。また、波長 193 nm、248 nm において使用されるフォトレジストに対して大きなドライエッチング速度の選択比を有していることが判る（実施例 1～9）。更に、従来の反射防止膜に比較して反射防止効果が高く、より薄膜で使用可能であることが判る（実施例 7、8）。これらのことより、本発明の反射防止膜形成組成物により、優れたボトム型有機反射防止膜を提供することができるといえる。

#### 産業上の利用可能性

本発明により、半導体装置の製造に用いられる波長の光に対して良好な光吸収性を示し、高い反射光防止効果を持ち、フォトレジスト層と比較して大きなドライエッチング速度を有し、フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらず、加熱乾燥時にフォトレジスト中への拡散物がない、優れた反射防止膜のための反射防止膜形成組成物を提供することができる。

## 請求の範囲

## 1. 下記の式(1)



(式中、 $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  はそれぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表し、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を表す) で表される化合物を含むことを特徴とする反射防止膜形成組成物。

2. 請求項1に記載の式(1)で表される化合物より製造された樹脂を含むことを特徴とする反射防止膜形成組成物。

3. 前記樹脂が、式(1)で表される化合物の縮合体であることを特徴とする請求項2に記載の反射防止膜形成組成物。

4. 吸光性化合物及び/又は吸光性樹脂を更に含むことを特徴とする、請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物。

5. 前記吸光性化合物がナフタレン化合物及びアントラセン化合物の中から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項4に記載の反射防止膜形成組成物。

6. 前記吸光性化合物がトリアジン化合物及びトリアジントリオン化合物の中から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項4に記載の反射防止膜形成組成物。

7. 前記吸光性樹脂がその構造内にベンゼン環、ナフタレン環及びアントラセン環の中から選ばれた少なくとも一つの芳香環構造を有するものであることを特徴とする請求項4に記載の反射防止膜形成組成物。

8. 水酸基、カルボキシ基、アミノ基及びチオール基の中から選ばれた少なくとも一つの架橋形成置換基を有する樹脂を更に含むことを特徴とする、請求項1

乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜形成組成物。

9. 酸及び／又は酸発生剤を更に含むことを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜形成組成物。

10. 半導体装置の製造に用いる反射防止膜の形成方法であって、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し焼成することにより形成することを特徴とする方法。

11. 半導体装置の製造方法であって、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し焼成して反射防止膜を形成し、その上にフォトレジストを被覆し、この反射防止膜とフォトレジストを被覆した基板を露光し、現像し、エッチングにより基板上に画像を転写して集積回路素子を形成することを特徴とする方法。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08832

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/11, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/11, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-148791 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), Claim 1; Par. Nos. [0015] to [0017], [0055] to [0068] (Family: none)	1-11
X	JP 2000-221690 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 11 August, 2000 (11.08.00), Claims 1, 6; Par. Nos. [0010] to [0017], [0055] to [0068]	1-11
X	JP 2001-5186 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 12 January, 2001 (12.01.01), Claims; Par. Nos. [0009], [0027] (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search  
29 September, 2003 (29.09.03)

Date of mailing of the international search report  
14 October, 2003 (14.10.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP03/08832

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6083665 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 04 July, 2000 (04.07.00), Column 5, lines 19 to 39; Claim 1 & JP 10-90880 A	1-11
X	JP 11-84673 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 26 March, 1999 (26.03.99), Claims 6 to 12; Par. Nos. [0012], [0014] to [0018] (Family: none)	1-11
X A	JP 2000-10293 A (JSR Corp.), 14 January, 2000 (14.01.00), Claims; Par. Nos. [0018] to [0021], [0025] (Family: none)	1-6, 10, 11 7-9
X	JP 10-333336 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 December, 1998 (18.12.98), Claims; Par. Nos. [0015], [0033], [0056] to [0062] (Family: none)	1-11
X	US 6090531 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 July, 2000 (18.07.00), Full text & JP 10-48834 A	1-11
P, X	WO 02/069046 A1 (Clariant International Ltd.), 06 September, 2002 (06.09.02), Full text & JP 2002-251015 A	1-4, 7-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/08832

Claims 1-9 pertain to "a composition for antireflection film formation." Although the composition can have a wide range of applications, it is obvious that the composition in this international application is intended to be used only as "a composition for antireflection film formation" in a lithographic process in semiconductor device production and for forming "an antireflection film for lithography" interposed between a photoresist and a substrate. Consequently, a restrictive international search was made on the assumption that the composition is for use in such applications.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> G 0 3 F 7 / 1 1, H 0 1 L 2 1 / 0 2 7

B. 調査を行った分野  
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> G 0 3 F 7 / 1 1, H 0 1 L 2 1 / 0 2 7

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-148791 A (東京応化工業株式会社) 2002.05.22, 請求項1, [0015]-[0017], [0055]-[0068], (ファミリーなし)	1-11
X	J P 2000-221690 A (東京応化工業株式会社) 2000.08.11, 請求項1,6, [0010]-[0017], [0055]-[0068]	1-11
X	J P 2001-5186 A (東京応化工業株式会社) 2001.01.12, 特許請求の範囲, [0009], [0027] (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
29.09.03

国際調査報告の発送日

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
伊藤 裕美

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

14.10.03

2H 9515

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 6083665 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.) 2000. 07. 04, 第5欄第19-39行, claim 1 & JP 10-90880 A	1-11
X	JP 11-84673 A (東京応化工業株式会社) 1999. 03. 26, 請求項6-12, [0012], [0014]-[0018] (ファミリーなし)	1-11
X A	JP 2000-10293 A (ジェイエスアール株式会社) 2000. 01. 14, 特許請求の範囲, [0018]-[0021], [0025] (ファミリーなし)	1-6, 10, 11 7-9
X	JP 10-333336 A (富士写真フイルム株式会社) 1998. 12. 18, 特許請求の範囲, [0015], [0033], [0056]- [0062] (ファミリーなし)	1-11
X	US 6090531 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 2000. 07. 18, 全文 & JP 10-48834 A	1-11
PX	WO 02/069046 A1 (クラリアント インターナショ ナル リミテッド), 2002. 09. 06, 全文 & JP 2002-251015 A	1-4, 7-11

請求の範囲 1-9 は、「反射防止膜形成組成物」であり、その用途は広範であるが、この国際出願において、半導体装置製造のリソグラフィプロセスに用いるための「反射防止膜形成組成物」、あるいは、フォトリジストと基板の間に使用する、「リソグラフィ用反射防止膜」しか意図していないことは明らかである。よって、そのような用途に係るものとして限定的国際調査を行った。